

**Publication date:** 2001-04-10

**Applicant:** UNIV KANSAI

**Classification:**

- international: **B01D15/00; B01J20/26; C02F1/28; B01J20/26; B01D15/00; B01J20/22; C02F1/28; B01J20/22; (IPC1-7): B01J20/26; B01D15/00; C02F1/28**

**- european:**

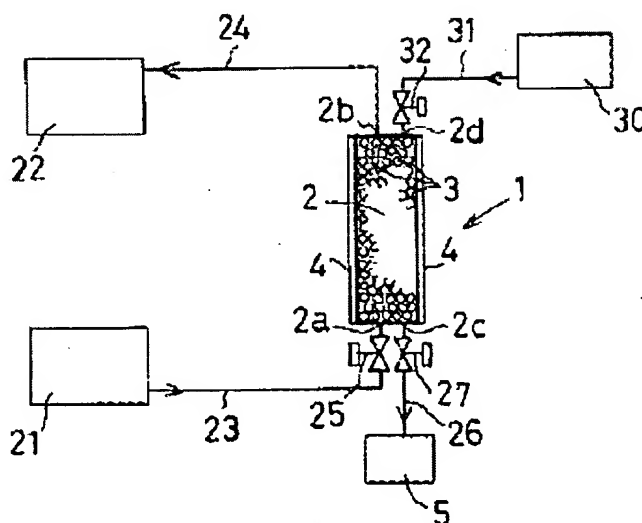
**Application number:** JP20000216113 20000717

**Priority number(s):** JP20000216113 20000717; JP19990214539 19990729

**View INPADOC patent family**

**Report a data error here**

the gel is cooled to temp. lower than its phase



**JP2001096104: No claims available**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-96104

(P2001-96104A)

(43)公開日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 D 15/00	1 0 1	B 0 1 D 15/00	1 0 1 B
			M
C 0 2 F 1/28	Z A B	C 0 2 F 1/28	Z A B Z
// B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	C

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2000-216113(P2000-216113)  
 (22)出願日 平成12年7月17日(2000.7.17)  
 (31)優先権主張番号 特願平11-214539  
 (32)優先日 平成11年7月29日(1999.7.29)  
 (33)優先権主張国 日本 (J P)

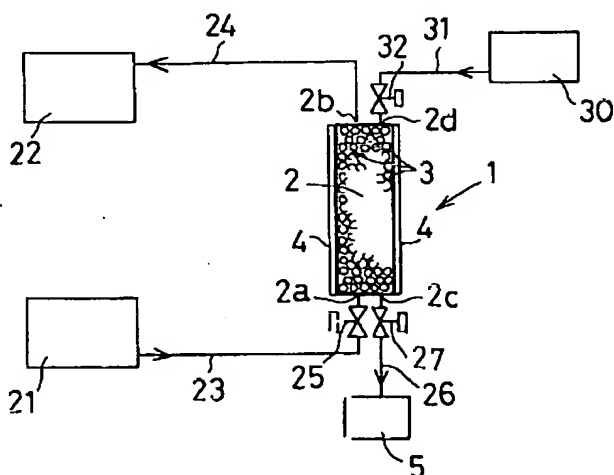
(71)出願人 399030060  
 学校法人 関西大学  
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号  
 (72)発明者 芝田 準次  
 京都市西京区大枝西新林町6-5-10  
 (72)発明者 山本 秀樹  
 泉大津市曾根町3丁目1番32号  
 (74)代理人 100071168  
 弁理士 清水 久義 (外2名)

## (54)【発明の名称】 液中の有機物の除去方法及び除去装置

## (57)【要約】

【課題】 液中の有機物を非常に高効率で吸着除去することができる除去方法を提供する。更に、有機物を高効率で吸着できるのみならず、特定条件下でこの吸着有機物を容易に脱着することができて、有機物含有液からの有機物の吸着除去、脱着回収を繰り返し行うことのできる除去方法及び除去装置を提供する。

【解決手段】 有機物含有液を、相転移温度より高い温度にある高分子含水ゲル(含水率が温度依存性を示すもの)と接触させて有機物を該ゲルに吸着させて分離除去する。次に該ゲルをその相転移温度よりも低い温度まで冷却して吸着有機物を脱着せしめ、有機物の濃縮分離液を回収する。内部に高分子含水ゲル3が装填された接触処理槽2に、該処理槽2内の温度を制御する手段4を設け、更に処理槽2内で脱着された有機物の濃縮液が移送される濃縮液貯留槽5を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 除去対象の有機物を含有する処理対象液と、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルとを、該高分子含水ゲルがその相転移温度より高い温度領域にある状態で接触させることによって、除去対象有機物を高分子含水ゲルに吸着させて、前記処理対象液から該有機物を分離除去することを特徴とする液中の有機物の除去方法。

【請求項2】 除去対象の有機物を含有する処理対象液と、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルとを、該高分子含水ゲルがその相転移温度より高い温度領域にある状態で接触させることによって、除去対象有機物を高分子含水ゲルに吸着させて、前記処理対象液から該有機物を分離する工程と、前記有機物吸着後の高分子含水ゲルを、その相転移温度よりも低い温度領域まで冷却することによって、前記高分子含水ゲルから吸着有機物を脱着せしめて、除去対象有機物の濃縮分離液を得る工程とを包含することを特徴とする液中の有機物の除去方法。

【請求項3】 前記高分子含水ゲルが親水基および疎水基を有するものである請求項1または2に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項4】 前記高分子含水ゲルが、ポリビニルアルコール系含水ゲル、ポリウレタン系含水ゲル及びポリメチルビニルエーテル系含水ゲルからなる群より選ばれる1種または2種以上の含水ゲルからなる請求項1～3のいずれか1項に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項5】 前記高分子含水ゲルがポリビニルアルコール系含水ゲルである請求項4に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項6】 前記ポリビニルアルコール系含水ゲルが、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールの共重合体のアセタール化により得られたものからなる請求項5に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項7】 前記ポリビニルアルコール系含水ゲルが、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールの共重合体がアルギン酸塩と共に水溶液として塩化カルシウム水溶液中に滴下されることによって球状に成形され、次いでアセタール化処理されて得られた球状含水ゲルである請求項6に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項8】 前記ポリビニルアルコールの共重合体が、カルボン酸ビニル、炭素数10以下の脂肪族オレフィン及び炭素数10以下の脂環式オレフィンからなる群より選ばれる1種または2種以上の共重合成分と、ビニルアルコールとの共重合で得られた共重合体である請求項6または7に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項9】 前記高分子含水ゲルの乾燥時の粒径が0.5～3mmである請求項1～8のいずれか1項に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項10】 前記高分子含水ゲルが、連続孔のある

三次元立体網目構造を有する請求項1～9のいずれか1項に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項11】 前記除去対象有機物が有機ハロゲン系化合物である請求項1～10のいずれか1項に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項12】 前記有機ハロゲン系化合物が有機塩素系化合物である請求項11に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項13】 前記除去対象有機物が芳香族化合物である請求項1～10のいずれか1項に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項14】 前記処理対象液と高分子含水ゲルとの接触を、高分子含水ゲルが攪拌された状態で行わせる請求項1～13のいずれか1項に記載の液中の有機物の除去方法。

【請求項15】 有機物を含有する処理対象液を取り込む取込口と、接触処理後の処理対象液を吐出する吐出口が設けられた接触処理槽と、該接触処理槽の内部空間に装填された、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルと、前記接触処理槽内の温度制御を行う温度制御手段と、前記高分子含水ゲルが接触処理槽内で脱着した有機物の濃縮液を貯留する濃縮液貯留槽とを備えてなり、前記接触処理槽内の高分子含水ゲルの温度が該ゲルの相転移温度より高い温度領域にある時に、有機物を含有する処理対象液が前記取込口を介して接触処理槽内に供給され、接触処理後の処理対象液が吐出口より外部に吐出されるようになされる一方、前記接触処理槽内の高分子含水ゲルの温度が該ゲルの相転移温度より低い温度領域にある時に、接触処理槽内でゲルから脱着される有機物の濃縮液が、該接触処理槽から前記濃縮液貯留槽に移送されるようになされていることを特徴とする液中の有機物の除去装置。

【請求項16】 順に直列状に連通接続された複数の接触処理槽と、前記各接触処理槽の内部空間に装填された、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルと、前記各接触処理槽内の温度制御を行う温度制御手段と、前記高分子含水ゲルが各接触処理槽内で脱着した有機物の濃縮液を貯留する濃縮液貯留槽とを備えてなり、前記接触処理槽内の高分子含水ゲルの温度が該ゲルの相転移温度より高い温度領域にある時に、有機物を含有する処理対象液が前記直列接続された複数の接触処理槽のうちの一端の接触処理槽内に供給され、接触処理後の処理対象液が他端の接触処理槽より外部に吐出されるようになされる一方、

前記接触処理槽内の高分子含水ゲルの温度が該ゲルの相転移温度より低い温度領域にある時に、各接触処理槽内でゲルから脱着される有機物の濃縮液が、該接触処理槽から前記濃縮液貯留槽に移送されるようになされている

ことを特徴とする液中の有機物の除去装置。

【請求項17】 前記接触処理槽の取込口から吐出口へ向かう水流により前記高分子含水ゲルが接触処理槽内を流動するものとなされている請求項15または16に記載の液中の有機物の除去装置。

【請求項18】 前記接触処理槽内に送り込まれる空気等の気泡の浮力による下方から上方への移動によって前記高分子含水ゲルが接触処理槽内で対流攪拌されるものとなされている請求項17に記載の液中の有機物の除去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えば半導体洗浄工程で排出されるトリクロロエチレン等の有機塩素系化合物を含有する廃水等の工業廃水、あるいは種々の有機物を含有する生活排水等に代表される有機物を含有する液からの有機物の除去方法及び除去装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、医療、培養、医薬分野等における液中有機物の選択的除去を行うための吸着材として、アクリルアミド系共重合体ゲルの利用が提案されているが、このゲル体は単位重量当たりの吸着量が小さいことから、より吸着性能に優れた材料、即ち高効率で有機物を吸着できる材料の開発が期待されていた。また、医療分野等においては特に、人等の生体に対して優しい素材、適合しやすい素材であることも強く要請されているが、上記材料は必ずしもこのような要請に応え得るものではなかった。

【0003】一方、例えばトリクロロエチレン等の有機塩素系化合物等の有機物を含有する工業廃水や、種々の有機物を含む生活排水等から含有有機物を除去する方法としては、従来より有機物を活性炭やゼオライトに吸着させて水から分離除去する方法などが知られているが、活性炭やゼオライトは一旦吸着すると容易に脱着しないという特質を有することから、有機物の除去が必要となる処理対象水の量が多量となる場合等においては、吸着量が飽和する毎に何度も交換しなければならず、従ってこのように処理対象水量が多量である場合には適さないという問題があった。更に、有機物を吸着した使用後の多量の活性炭やゼオライトは産業廃棄物として廃棄されることになるため、環境保全の観点から好ましいものではなかった。

【0004】また、近年、活性炭よりも高効率でトリクロロエチレン等の有機塩素系化合物を除去できるものとして、スチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる凝固剤が上市されているが、これによる除去方法も、前記有機塩素系化合物と接触させて凝固させた後、回収して、埋め立てや焼却処理を行う等して処理するものであり、前記同様に、有機物を吸着した使用後の多量の凝固剤が産業廃棄物として排出されることには依然として変

わりはなく、やはり環境保全の観点から好ましいものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、かかる技術的背景に鑑みてなされたものであって、有機物を非常に高効率で吸着除去することができる液中の有機物の除去方法を提供することを第1の目的とする。

【0006】また、有機塩素系化合物等の有機物を高効率で吸着できる一方、特定条件下でこの吸着有機物を容易に脱着することができて、このような有機物を含有する液からの有機物の吸着除去及び脱着回収を、頻繁な材料交換を伴うことなく繰り返すことのできる、液中の有機物の除去方法及び除去装置を提供することを第2の目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは、液中の有機物の吸着を高効率で行うことのできる吸着材料を見出すべく、更には液中の有機物の吸着を高効率で行うのみならず特定条件下において前記吸着した有機物の脱着を行うことのできる吸着材料を見出すべく鋭意研究した結果、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルが、その相転移温度より高い温度領域において液中の有機物の吸着を高効率で行うことができる一方、該ゲルの相転移温度より低い温度領域においては前記吸着した有機物を可逆性良く脱着するものであることを見出すに至り、この発明を完成したものである。

【0008】即ち、この発明に係る液中の有機物の除去方法は、除去対象の有機物を含有する処理対象液と、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルとを、該高分子含水ゲルがその相転移温度より高い温度領域にある状態で接触させることによって、除去対象有機物を高分子含水ゲルに吸着させて、前記処理対象液から該有機物を分離除去することの特徴とするものである。水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルを、その相転移温度より高い温度になっている状態で処理対象液と接触させるから、高分子含水ゲルが除去対象有機物を高効率で吸着する。その吸着量は従来公知のアクリルアミド系共重合体ゲル等と比較して飛躍的に向上している。また、この高分子含水ゲルは人等の生体に対して優しい素材であるから、生体液中の有機物の選択的除去に好適に利用し得るものであり、医療、培養、医薬分野等における液中有機物の選択的除去に用いることができる。

【0009】また、この発明の別の液中の有機物の除去方法は、除去対象の有機物を含有する処理対象液と、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルとを、該高分子含水ゲルがその相転移温度より高い温度領域にある状態で接触させることによって、除去対象有機物を高分子含水ゲルに吸着させて、前記処理対象

液から該有機物を分離する工程と、前記有機物吸着後の高分子含水ゲルを、その相転移温度よりも低い温度領域まで冷却することによって、前記高分子含水ゲルから吸着有機物を脱着せしめて、除去対象有機物の濃縮分離液を得る工程とを包含することを特徴とするものである。

【0010】水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルがその相転移温度より高い温度にある状態では吸着挙動を呈し、低い温度にある状態では脱着挙動を呈する特性を利用した除去方法であり、単に温度条件を変えるだけで液からの有機物の吸着除去および吸着した有機物の脱着を行うことができるので、工業的に簡便な除去方法となし得る。また、この高分子含水ゲルの吸脱着挙動の温度特性は図6に示されるように相転移温度付近で非常に急峻であり、即ち極めて狭い温度幅(変化)でその挙動が対照的に変化するものであって、吸着挙動から脱着挙動に、又は脱着挙動から吸着挙動に移行させるために必要となる温度変化に要するエネルギー量が小さくて済むから、低コストで液中からの有機物の除去を行うことができる。更に、この高分子含水ゲルの吸脱着挙動は繰り返し性(可逆性)にも優れているから、用いる高分子含水ゲルを交換することなく長期間にわたって有機物を含有する液からの有機物の吸着除去、脱着回収のサイクルを繰り返し行うことができる。従って、従来のように有機物を吸着した吸着材を産業廃棄物として多量に排出することを回避できるから、環境保全にも十分に貢献できる除去方法である。

【0011】上記高分子含水ゲルは親水基および疎水基を有するものであるのが、有機物の吸着量をより増大させ得てより高効率で有機物の除去をなし得る点で、好ましい。

【0012】上記高分子含水ゲルは、ポリビニルアルコール系含水ゲル、ポリウレタン系含水ゲル及びポリメチルビニルエーテル系含水ゲルからなる群より選ばれる1種または2種以上の含水ゲルからなるのが、有機物の吸着量をより一層増大させ得てより一層高効率で有機物の除去をなし得る点で、好ましい。

【0013】中でも、上記高分子含水ゲルはポリビニルアルコール系含水ゲルであるのが、有機物の吸着量をより一層増大させ得ると共に、人等の生体に対する適合性にも非常に優れたものとなし得て例えば生体液中の有機物の選択的除去にも好適に利用できる点で、より好ましい。

【0014】上記ポリビニルアルコール系含水ゲルの中でも、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールの共重合体のアセタール化により得られるポリビニルアルコール系含水ゲルを用いるのが好ましく、これにより有機物の吸着量をより一層増大させ得ると共に、吸脱着挙動の繰り返し特性(繰り返し安定性)に非常に優れて一層長期間にわたって有機物を含有する液からの有機物の吸着除去、脱着回収のサイクルを繰り返し安定状態に

行うことができる。

【0015】中でも、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールの共重合体がアルギン酸塩と共に水溶液として塩化カルシウム水溶液中に滴下されることによって球状に成形され、次いでアセタール化処理されて得られた球状含水ゲルを用いるのが好ましい。均一な球状ゲルが得られるので、高密度充填が可能となり、少ない占有スペースでもって一層高効率で有機物の除去をなし得る。

【0016】上記ポリビニルアルコールの共重合体としては、カルボン酸ビニル、炭素数10以下の脂肪族オレフィン及び炭素数10以下の脂環式オレフィンからなる群より選ばれる1種または2種以上の共重合成分と、ビニルアルコールとの共重合で得られる共重合体を用いるのが、人等の生体に対する適合性をより向上させ得る点で、好ましい。

【0017】高分子含水ゲルの乾燥時の粒径は0.5~3mmであるのが好ましい。このような範囲とすることで、ゲルの取り扱い性を向上させつつ、ゲルの単位重量当たりの表面積の増大によって有機物の吸着量を一層増大させ得る。

【0018】また、高分子含水ゲルは連続孔のある三次元立体網目構造を有するものであるのが好ましく、このような構成とすればゲルの吸着表面積を飛躍的に増大させ得て、より一層高効率で有機物の除去をなし得る。

【0019】更に、処理対象液と高分子含水ゲルとの接触は、高分子含水ゲルが攪拌された状態で行わせるのが、より一層吸着効率を高め得る点で、好ましい。

【0020】上記除去方法は、除去対象有機物が有機ハロゲン系化合物又は芳香族化合物である場合に特に高い吸着効率で除去できるものであり、従って特に有機ハロゲン系化合物又は芳香族化合物の除去に好適な除去方法である。中でも、有機塩素系化合物に対して特に優れた吸着特性を示すので、有機塩素系化合物の除去に特に好適である。

【0021】この発明の液中の有機物の除去装置は、有機物を含有する処理対象液を取り込む取込口と、接触処理後の処理対象液を吐出する吐出口が設けられた接触処理槽と、該接触処理槽の内部空間に装填された、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルと、前記接触処理槽内の温度制御を行う温度制御手段と、前記高分子含水ゲルが接触処理槽内で脱着した有機物の濃縮液を貯留する濃縮液貯留槽とを備えてなり、前記接触処理槽内の高分子含水ゲルの温度が該ゲルの相転移温度より高い温度領域にある時に、有機物を含有する処理対象液が前記取込口を介して接触処理槽内に供給され、接触処理後の処理対象液が吐出口より外部に吐出されるようになされる一方、前記接触処理槽内の高分子含水ゲルの温度が該ゲルの相転移温度より低い温度領域にある時に、接触処理槽内でゲルから脱着される有機物の

濃縮液が、該接触処理槽から前記濃縮液貯留槽に移送されるようになされていることを特徴とするものである。

【0022】高分子含水ゲルを接触処理槽内に装填した状態で吸着除去、脱着回収の両方を行うことができるので、即ち脱着回収工程への移行に際して高分子含水ゲルを別の場所に移動させる必要がないので、吸着除去工程と脱着回収工程間の移行がスムーズであって、除去処理を連続的に行うことができ、従って単位時間当たりの処理能力に優れている。

【0023】また、この発明の別の液中の有機物の除去装置は、順に直列状に連通接続された複数の接触処理槽と、前記各接触処理槽の内部空間に装填された、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルと、前記各接触処理槽内の温度制御を行う温度制御手段と、前記高分子含水ゲルが各接触処理槽内で脱着した有機物の濃縮液を貯留する濃縮液貯留槽とを備えてなり、前記接触処理槽内の高分子含水ゲルの温度が該ゲルの相転移温度より高い温度領域にある時に、有機物を含有する処理対象液が前記直列接続された複数の接触処理槽のうちの一端の接触処理槽内に供給され、接触処理後の処理対象液が他端の接触処理槽より外部に吐出されるようになされる一方、前記接触処理槽内の高分子含水ゲルの温度が該ゲルの相転移温度より低い温度領域にある時に、各接触処理槽内でゲルから脱着される有機物の濃縮液が、該接触処理槽から前記濃縮液貯留槽に移送されるようになされていることを特徴とするものである。

【0024】上記除去装置と同様に単位時間当たりの処理能力に優れていることに加えて、複数の接触処理槽が順に直列状に連通接続された構成であり、順に通過する各接触処理槽毎に吸着除去処理がなされるので、極めて低いレベルまで有機物を除去することができる。

【0025】上記いずれの装置においても、接触処理槽の取込口から吐出口へ向かう水流により高分子含水ゲルが接触処理槽内を流動するものとなされているのが、一層吸着効率を高め得る点で、好ましい。

【0026】更に、接触処理槽内に送り込まれる空気等の気泡の浮力による下方から上方への移動によって、高分子含水ゲルが接触処理槽内で対流攪拌されるものとなされているのが、より好ましい。高分子含水ゲルが対流攪拌される状態で処理対象液と接触するので、その接触効率を顕著に向上させることができ、ひいては吸着効率をより一層顕著に向上させることができる利点がある。

【0027】

【発明の実施の形態】まず、この発明に係る液中の有機物の除去方法で用いる高分子含水ゲルについて説明する。この除去方法で用いる高分子含水ゲルは、水性媒体中においてその含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルであり、該ゲルをその相転移温度よりも高い温度にすると脱水和によるシネレシスを起こして放水、収縮する一方、該収縮したゲルをその相転移温度よりも低い温度

にすると吸水、膨潤するものであり、温度変化に対して可逆的に収縮・膨潤が行われる。本発明者らは、このような水性媒体中においてその含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルが、その相転移温度より高い温度では有機物を高効率で吸着する一方、その相転移温度より低い温度になると吸着した有機物を可逆性良く脱着するという性質を有することを見出した。この発明の除去方法は、このような水性媒体中においてその含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルの相転移温度を境にして吸脱着挙動が顕著に変化する特性を利用したものである。なお、相転移温度とは、DSC（示差走査熱量測定）により求められる値である。

【0028】上記相転移温度を境にして吸脱着挙動が顕著に変化する理由は定かではないが、相転移温度を境にした高分子含水ゲルの表面の親水性・疎水性バランスの変化が大きく関与していると推定される。すなわち、このような水性媒体中においてその含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルは、その相転移温度より高い温度では放水して表面が疎水性を呈することによって有機物を吸着する一方、相転移温度より低い温度では吸水して表面が親水性を呈して有機物を脱着するものと推定される。

【0029】以下、この発明に係る液中の有機物の除去方法について説明する。まず、第1の除去方法について説明する。第1の除去方法は、水性媒体中においてその含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルと、除去対象の有機物を含有する処理対象液とを、高分子含水ゲルがその相転移温度より高い温度領域にある状態で接触させるものである。処理対象液との接触時に、高分子含水ゲルがその相転移温度より高い温度領域にあるから、高分子含水ゲルが除去対象の有機物を高効率で吸着し、これによって前記処理対象液から除去対象の有機物を分離除去することができる。

【0030】この高分子含水ゲルの吸着性能は非常に優れており、例えば従来公知のアクリルアミド系共重合体ゲル等と比較してもその吸着量はおよそ10倍近く向上しており、除去対象の有機物を極めて高効率で吸着除去できるという優れた利点を有する。また、この高分子含水ゲルの相転移温度は、その分子設計によって変動するものの、大方0～60℃であるから、人等の生体液中の有機物の選択的除去等にも好適に利用し得るものであり、医療、培養、医薬分野等における液中有機物の選択的除去に適用することができる。更に、この高分子含水ゲルは人等の生体に対して優しい素材、即ち生体に対して適合しやすい素材であるから、人等の生体液中の有機物の選択的除去に特に好適である。

【0031】次に、第2の除去方法について説明する。まず、第1工程として、水性媒体中においてその含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルと、除去対象の有機物を含有する処理対象液とを、高分子含水ゲルがその相



転移温度より高い温度領域にある状態で接触させる。この第1工程では、高分子含水ゲルがその相転移温度より高い温度領域にあるから、高分子含水ゲルが除去対象の有機物を高効率で吸着し、これによって前記処理対象液から除去対象の有機物を分離除去することができる。

【0032】上記第1工程において、高分子含水ゲルの温度は、その相転移温度より5℃高い温度から30℃高い温度までの温度範囲にあるようにするのが好ましい。上記下限値未満では吸脱着挙動の温度特性曲線における相転移温度付近の変化の急峻な領域に近く、安定した吸着量の確保が困難となる恐れがあるので好ましくないし、一方上記上限値を超えてもその吸着量の増大は望めず、温度を上昇させるのに要するエネルギー量を徒に増大させるだけであるので好ましくない。中でも、第1工程において、高分子含水ゲルの温度は、その相転移温度より10℃高い温度から20℃高い温度までの温度範囲にあるようにするのがより好ましい。

【0033】次に、第2工程として、前記有機物を吸着した高分子含水ゲルを、その相転移温度よりも低い温度領域まで冷却する。前述したように、前記高分子含水ゲルは、その相転移温度より低い温度になると吸着した有機物を脱着する性質を有するから、この第2工程によって、高分子含水ゲルは前記処理対象液から吸着除去した有機物を脱着し、これによって吸着捕捉した有機物の濃縮液を回収することができる。

【0034】上記第2工程において、高分子含水ゲルの温度は、その相転移温度より5℃低い温度から30℃低い温度までの温度範囲にあるようにするのが好ましい。上記上限値を超えると吸脱着挙動の温度特性曲線における相転移温度付近の変化の急峻な領域に近く、安定した脱着量の確保が困難となる恐れがあるので好ましくないし、一方上記下限値より低くしてもその脱着量の増大は望めず、温度を下降させるのに要するエネルギー量を徒に増大させるだけであるので好ましくない。中でも、第2工程において、高分子含水ゲルの温度は、その相転移温度より10℃低い温度から20℃低い温度までの温度範囲にあるようにするのがより好ましい。

【0035】前記高分子含水ゲルは、上記第2工程において、吸着した有機物を可逆性良く脱着することができるので、吸着材である高分子含水ゲルを交換することなく、更に前記同様にして第1工程及び第2工程からなるサイクルを重ねることができる。このようなサイクルを順次繰返すことによって、処理対象液から除去対象有機物を連続的に安定して除去できると共に、吸着捕捉した有機物の濃縮分離液を順次回収することができる。

【0036】このように、前記高分子含水ゲルの吸脱着挙動は繰返し性に優れているから、高分子含水ゲルを交換することなく長期間にわたって第1工程（吸着除去）及び第2工程（脱着回収）のサイクルを繰返すこ

とができる。従って、従来のように使用後の吸着材を産業廃棄物として多量に排出することがないから、環境保全の要請にも十分に応えることができる。

【0037】また、この第2の除去方法は、単に温度条件を変えるだけで吸着除去、脱着回収をなし得るから、工業的に簡便な方法である。更に、前記高分子含水ゲルの吸脱着挙動の温度特性は、例えば図6に示すように相転移温度付近で非常に急峻であり、従って吸着挙動と脱着挙動間の相互移行に必要な温度変化幅が小さくて済むから、その分温度変化に要するエネルギーコストも小さくて済み、低コストで有機物の除去を行うことができる。

【0038】なお、図6に示す相転移温度付近の急峻領域は、図7に示した温度変化に対する高分子含水ゲルの体積変化図における急峻領域（急激に体積変化する領域）と良く対応している。即ち、相転移温度より温度が高くなると高分子含水ゲルの体積が減少し、これに伴い高分子含水ゲルの疎水性が高くなり疎水性相互作用により有機物吸着量が増大している。

【0039】この発明において、高分子含水ゲルとしては、前述したように、水性媒体中においてその含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルを用いる必要がある。この高分子含水ゲルを製造するには、高分子の不溶ゲル化が必要であるが、該不溶ゲル化の手法は特に限定されず、例えば架橋剤との共重合、高分子反応による架橋、グラフト共重合、放射線照射による架橋等を例示できる。

【0040】前記高分子含水ゲルは、その高分子構造中において親水基および疎水基の両方を有するものであるのが、有機物の吸着量をより増大させることができ、一層高効率で有機物の除去を行うことができる点で、好ましい。前記親水基としては、例えば水酸基、カルボン酸基等が挙げられ、一方前記疎水基としては、例えば炭化水素基、エステル基、フェニル基、アルキルフェニル基、ナフチル基、アルケニル基等が挙げられる。

【0041】また、前記高分子含水ゲルは、ポリビニルアルコール系含水ゲル、ポリウレタン系含水ゲル及びポリメチルビニルエーテル系含水ゲルからなる群より選ばれる1種または2種以上の含水ゲルからなるのが好ましく、これにより有機物の吸着量をより一層増大させ得て、より一層高効率で有機物の除去を行うことができる。

【0042】中でも、前記高分子含水ゲルとしてはポリビニルアルコール系含水ゲルを用いるのがより好ましく、これにより有機物の吸着量をより一層増大させることができると共に、人等の生体に対する適合性にも非常に優れたものとなし得て、例えば生体液中の有機物の選択的除去にも好適に利用できるものとなる。

【0043】前記ポリビニルアルコール系含水ゲルの重合度は、該ゲルの体積変化量に因する因子であるの

で、所望の体積変化量、即ち所望の吸着量となるように適宜設定すれば良いが、中でも1000~8000の範囲に設定されるのが、好ましい。重合度が8000を超えると吸脱着挙動の繰り返し安定性が低下するので、好ましくない。また、重合度1000~8000の範囲外のゲルは高コストとなるので、好ましくない。中でも、ポリビニルアルコール系含水ゲルの重合度は、1000~3000の範囲に設定されるのが、より好ましい。

【0044】上記ポリビニルアルコール系含水ゲルの中でも、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールの共重合体のアセタール化により得られるポリビニルアルコール系含水ゲルを用いるのが好ましく、これにより有機物の吸着量をより一層増大させることができると共に、吸脱着挙動の繰り返し特性（繰り返し安定性）に非常に優れたものとなし得て一層長期間にわたって有機物を含有する液からの有機物の吸着除去、脱着回収のサイクルを安定状態に繰り返して行うことができる。

【0045】前記ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールの共重合体のアセタール化により得られるポリビニルアルコール系含水ゲルとしては、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールの共重合体がアルギン酸塩と共に水溶液として塩化カルシウム水溶液中に滴下されることによって球状に成形され、次いでアセタール処理されて得られた球状含水ゲルを用いるのが特に好ましい。均一な球状ゲルが得られるので、例えば容器内にゲルを充填する場合において、より高密度に充填することが可能となり、従ってより少ない占有スペースでもって高効率の有機物除去をなし得る利点がある。

【0046】前記アセタール化架橋としては、ホルマリンによるホルマール処理、アセトアルデヒドによるアセタール処理等が好適であるが、中でも、吸着能力を一段と向上させることができる点で、ホルマリンによるホルマール処理によって行うのが、特に好ましい。

【0047】前記ポリビニルアルコールの共重合体としては、特に限定されないものの、カルボン酸ビニル、炭素数10以下の脂肪族オレフィン及び炭素数10以下の脂環式オレフィンからなる群より選ばれる1種または2種以上の共重合成分と、ビニルアルコールとの共重合で得られる共重合体を用いるのが、人等の生体に対する適合性をより向上できる点で、好ましい。この共重合成分の共重合率は特に限定されないが、十分な強度を確保しつつ伸縮性を十分に維持する観点から、また良好なリサイクル性を得る観点から、0.1~30モル%の範囲に設定するのが好ましく、特に好ましいのは1~20モル%である。更に、コスト面から、脂肪族オレフィンの炭素数は2~6とするのがより好ましく、脂環式オレフィンの炭素数は3~6とするのがより好ましい。なお、このポリビニルアルコール共重合体から得られるポリビニルアルコール系含水ゲルにおいて、親水基はビニルアルコール由来の水酸基であり、一方疎水基はオレフィン由

来の炭化水素基やカルボン酸ビニル由来のエステル基である。

【0048】前記ポリウレタン系含水ゲルとしては、特に限定されないが、例えばポリオール成分として、親水基としてのエチレングリコール単位と、疎水基としてのプロピレングリコール単位とを併用して用いた構成のもの等を例示でき、イソシアネート成分としては特に限定されず、例えばイソシアネート、カルボイミド等を例示できる。また、不溶ゲル化は、例えば末端に水酸基を有するポリウレタンにアクリル酸又はメタアクリル酸等の不飽和カルボン酸を反応させて分子末端に不飽和基を有するポリウレタンを製造し、これに光架橋処理を施すことにより行うことができる、即ち水性媒体中において含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルを製造することができるが、特にこの方法に限定されるものではない。

【0049】ポリメチルビニルエーテル系含水ゲルとしては、特に限定されないが、例えばポリメチルビニルエーテルの水溶液にガンマ線を照射することによって不溶ゲル化させることで、水性媒体中において含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルを製造することができる。

【0050】この発明で用いる高分子含水ゲルの形状は、特に限定されないが、例えば球状、直方体形状、立方体形状等の粉粒体形状で用いられるのが好ましい。粉粒体を用いればその吸着表面積を大きく増大させることができ、より高効率で有機物を除去することができるからである。この高分子含水ゲル粉粒体の乾燥時の粒径は0.5~3mmとするのが好ましい。0.5mm未満ではゲルの取り扱い性が低下する上に充填時の圧損が大きくなるので好ましくないし、3mmを超えるとゲルの単位重量当たりの表面積が低下して有機物の吸着量が低下するので好ましくない。中でも、粒径（乾燥時）は1.0~1.5mmとするのがより好ましい。このような範囲に規定すれば、前記ゲルの単位重量当たりの表面積の増大だけでは説明がつかない程度にまで飛躍的に吸着性能が増大される。更に、粉粒体形状は球状であるのが、例えば容器内にゲルを充填する場合においてより高密度に充填することが可能となって単位体積あたりの吸着量を一段と向上させることができる点で、一層好ましい。

【0051】更に、高分子含水ゲルは連続孔を有する三次元立体網目構造を有するものであるのが好ましい。このような三次元立体網目構造とすることにより、その内部の連続孔の表面をも吸着面として利用することができるので、その吸着表面積を飛躍的に増大させることができ、より一層高効率で有機物を吸着させることができる。中でも、この連続孔の孔径は、1~100 $\mu$ mとするのが好ましく、特に好適なのは10~30 $\mu$ mである。

【0052】なお、前記高分子含水ゲルは、有機物の中でも特に有機ハロゲン系化合物および芳香族化合物に対



して特に優れた吸着性能を発揮すると共に、可逆性良くこれを脱着するものであることから、上記第2の除去方法は特に有機ハロゲン系化合物および芳香族化合物の除去に好適な除去方法である。これらの中でも特に有機塩素系化合物に対して特段に優れた吸着性能を発揮する。

【0053】前記有機ハロゲン系化合物としては、例えばトリクロロエチレン、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロフェノール、トリクロロトルエン、ジクロロメタン、エピクロロヒドリン、四塩化炭素、クロロホルム、テトラクロロエチレン、ブromoホルム、ベンジルクロリド、ベンザルクロライド、塩化メチル、臭化メチル、1, 1-ジクロロエチレン、1, 4-ジクロロニトロベンゼン、1, 3-ジクロロプロパノール、1-クロロジニトロベンゼン、1, 2-ジクロロニトロベンゼン、1, 2-ジクロロプロパン、クロロジフルオロメタン、1, 1-ジクロロフルオロエタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、ブromotriフルオロメタン、1-クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラクロロジフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、2-クロロテトラフルオロエタン、2, 2-ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロメタン、クロロトリフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、1, 2-ジブromotetraフルオロエタン、ブromochlorodifフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、ダイオキシソ類、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、p-クロロニトロベンゼン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、o-クロロトルエン、cis-1, 2-ジクロロエチレン、trans-1, 2-ジクロロエチレン等が挙げられる。

【0054】前記芳香族化合物としては、例えばベンゼン、スチレン、トルエン、スチレンオキシド、エチルベンゼン、クロロベンゼン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ塩化ビフェニル、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、p-クロロニトロベンゼン等が挙げられる。

【0055】また、除去対象の有機物を含有する処理対象液は、水系であっても非水系であっても良いが、高分子含水ゲルの優れた吸着性能を十分に発揮させる観点から、処理対象液は水系であるのが望ましい。

【0056】次に、上記第2の除去方法を実施するのに好適な液中の有機物の除去装置の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。除去装置(1)を示す図1において、(2)は接触処理槽、(3)は水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子(含水)ゲル粉粒体、(4)は温度制御手段、(5)は濃縮液貯留槽である。

【0057】接触処理槽(2)は、中空円柱体であって、その底壁に有機物を含有する処理対象液を取り込む

取込口(2a)が設けられる一方、その天壁に接触処理後の処理対象液を吐出する吐出口(2b)が設けられている。

【0058】前記取込口(2a)は、外部の処理対象液貯留槽(21)と導入管(23)を介して連通接続される一方、前記吐出口(2b)は外部の処理対象液貯留槽(22)と送出管(24)を介して連通接続されている。また、前記導入管(23)における取込口(2a)近傍位置に第1開閉バルブ(25)が取り付けられて、この開閉バルブ(25)の開閉により処理対象液の供給および供給停止の切替を行い得るようになされている。

【0059】前記接触処理槽(2)の内部空間内に高分子(含水)ゲル粉粒体(3)…が装填されると共に、接触処理槽(2)の外周面にはこれと接触状態に温度制御手段(4)であるヒーターが被覆されている。このヒーターの温度を制御することによって、接触処理槽(2)内の液温、ひいては高分子含水ゲル粉粒体(3)の温度を所望の温度に制御し得るようになされている。

【0060】また、接触処理槽(2)の底壁における前記取込口(2a)とは異なる位置に除去口(2c)が設けられ、該除去口(2c)と濃縮液貯留槽(5)とが連通管(26)を介して連通接続されている。この連通管(26)には、第2開閉バルブ(27)が取り付けられている。

【0061】更に、接触処理槽(2)の天壁における前記吐出口(2b)とは異なる位置に洗浄液供給口(2d)が設けられ、該洗浄液供給口(2d)と洗浄液槽(30)とが連通管(31)を介して連通接続されている。また、前記連通管(31)における供給口(2d)近傍位置に第3開閉バルブ(32)が取り付けられている。

【0062】なお、本実施形態では、温度制御手段(4)としては、ヒーターを採用しているが、特にこれに限定されるものではなく、接触処理槽(2)内の温度を制御し得る手段であればいかなる手段であっても良い。

【0063】次に、上記除去装置(1)を用いた液中の有機物の除去方法について説明すると、まず、第1開閉バルブ(25)を開いた状態にする一方、第2開閉バルブ(27)及び第3開閉バルブ(32)を閉じた状態にして、ポンプ等の手段によって除去対象の有機物を含有する処理対象液を処理対象液貯留槽(21)から導入管(23)を介して接触処理槽(2)に連続的に供給する。この時、接触処理槽(2)内の処理対象液及び高分子含水ゲル粉粒体(3)…の温度が、高分子含水ゲル粉粒体(3)…の相転移温度よりも高い温度領域となるように、温度制御手段(4)による加熱を行わしめる。

【0064】しかして、接触処理槽(2)内の高分子含水ゲル粉粒体(3)…の温度がその相転移温度より高い温度領域にあるから、接触処理槽(2)内に供給された

処理対象液が該高分子含水ゲル粉粒体(3)…に接触した際に、除去対象である有機物をこの高分子含水ゲル粉粒体(3)…が高効率で吸着する。

【0065】そして、この高分子含水ゲル粉粒体(3)…の飽和吸着量に近づくまで処理対象液貯留槽(21)からの処理対象液の供給を継続すれば、接触処理槽

(2)内で処理対象液中の有機物が高分子含水ゲル粉粒体(3)…に吸着され、有機物が吸着除去された処理対象液は吐出口(2b)、送出管(24)を介して処理済液貯留槽(22)に移送される。このように処理対象液が、接触処理槽(2)内で取込口(2a)から吐出口

(2b)に移送される過程において、相転移温度より高い温度領域にある高分子含水ゲル粉粒体(3)…に接触するようになされ、接触後の処理対象液が処理済液貯留槽(22)に順次移送されるようになされているから、処理対象液からの有機物の吸着除去を連続的にかつ安定した状態で行うことができる。

【0066】次に、高分子含水ゲル粉粒体(3)…の吸着量がその飽和吸着量に近づいた段階で、処理対象液貯留槽(21)からの処理対象液の供給を停止すると共に、第1開閉バルブ(25)を閉じる。更に、温度制御手段(4)であるヒーターによる加熱を停止して、接触処理槽(2)内の処理対象液及び高分子含水ゲル粉粒体(3)の温度が、高分子含水ゲル粉粒体(3)…の相転移温度よりも低い温度領域になるまで冷却する。高分子含水ゲル粉粒体(3)…の温度がその相転移温度よりも低くなった状態では、高分子含水ゲル粉粒体(3)…は吸着した有機物を積極的に脱着するのであるが、接触処理槽(2)内には処理対象液が残留しているから、高分子含水ゲル粉粒体(3)…から脱着された有機物は、この残留液に濃縮されて高分子含水ゲル粉粒体(3)…と分離される。即ち、接触処理槽(2)内で有機物の濃縮分離液が生成される。なお、前記「濃縮」とは、有機物が液に溶解状態に濃縮された状態を意味することはもちろん、有機物が液に分散状態に濃縮された状態をも包含する意味で用いている。

【0067】次いで、第2開閉バルブ(27)を開くと、接触処理槽(2)内で生成された有機物の濃縮分離液が、その自重によって下降し、除去口(2c)を介して濃縮液貯留槽(5)内に移行し、ここに貯留される。この時、取込口(2a)は閉じられているので、前記濃縮分離液が処理対象液貯留槽(21)内に逆流することはない。

【0068】この後、第3開閉バルブ(32)を開いて洗浄液槽(30)から洗浄液を接触処理槽(2)内に流し込む。例えば処理対象液が水系である場合には洗浄液として水を用いる。接触処理槽(2)内へ洗浄液を流し込むことによって、前記濃縮分離液が下降した後に高分子含水ゲル粉粒体(3)…表面等に残留付着している有機物を洗い落とすことができるので、高分子含水ゲル粉

粒体(3)…の吸着性能を十分に再生させることができ、従って次に新たに供給される処理対象液に対しても同様に高効率で有機物の吸着を行わせることができる。このような洗浄機構は必ず設けなければならないものではないが、より効率良く有機物の吸着除去を行う観点から、付設するのが望ましい。

【0069】以上の操作で液中の有機物を分離除去して該有機物を回収する1つのサイクルが終了する。即ち、引き続き、第2開閉バルブ(27)及び第3開閉バルブ(32)を閉じる一方、第1開閉バルブ(25)を開いた状態にして、処理対象液を処理対象液貯留槽(21)から導入管(23)を介して接触処理槽(2)に連続的に供給し、以下前記同様の操作を順に行って更にサイクルを重ねる。このようなサイクルを順次繰り返すことによって処理対象液から除去対象有機物を連続的に安定して除去することができる。

【0070】上記除去装置によれば、高分子含水ゲル粉粒体(3)…を接触処理槽(2)という1つの容器内に装填した状態で、即ち同一の場所では有機物の吸着除去及び脱着回収を行うことができ、脱着回収工程へ移行するに際して高分子含水ゲル粉粒体(3)…を別の場所に移動させる必要が生じないので、吸着除去工程と脱着回収工程間の相互の移行が極めてスムーズであり、除去処理を連続的に行うことができ、ひいては単位時間当たりの処理能力を大きく向上させることができる。従って、処理対象液の液量が多い場合であっても十分に対応できるものである。

【0071】なお、工業廃水や生活排水などの処理対象液が多くなる用途の場合にも、図3に示すように複数の接触処理槽(2)を並列状態に連通接続した構成の除去装置を用いるものとすれば、接触処理槽(2)の数に応じてその分処理能力を増大させることができるので、十分に対応できる。あるいは、接触処理槽(2)の内容量を大きく設計し、中に装填する高分子含水ゲル粉粒体(3)…の量を増大させることによってその処理能力を増大させることができることは言うまでもない。

【0072】次に、この発明に係る液中の有機物の除去装置の別の実施形態について図面(図4)を参照しつつ説明する。この実施形態は、装置としての基本的な構成は前記実施形態(図1)と同様であるが、3個の接触処理槽(2X)(2Y)(2Z)が順に直列状に連通接続されてなる点が大きく異なる。以下、これらの構成等について説明するが、前記実施形態と同様である構成部分については説明を簡略化するか又は省略する。

【0073】第1接触処理槽(2X)、第2接触処理槽(2Y)及び第3接触処理槽(2Z)がこの順に平行状に並んで配置される一方、第1接触処理槽(2X)の上端と第2接触処理槽(2Y)の下端が処理槽連通管(40)により連通接続され、該第2接触処理槽(2Y)の上端と第3接触処理槽(2Z)の下端とが処理槽連通管

(40)により連通接続されている。

【0074】また、第1接触処理槽(2X)の下端の取込口(2a)は外部の処理対象液貯留槽(21)に導入管(23)を介して連通接続される一方、第3接触処理槽(2Z)上端の吐出口(2b)は外部の処理済液貯留槽(22)に送出管(24)を介して連通接続されている。また、前記導入管(23)における取込口(2a)近傍位置に第1開閉バルブ(25)が取り付けられている。

【0075】前記各接触処理槽(2X)(2Y)(2Z)の内部空間内に高分子含水ゲル粉粒体(3)…が装填されると共に、各接触処理槽の外周面にはこれと接触状態にそれぞれ温度制御手段(4)であるヒーターが被覆されている。

【0076】また、各接触処理槽(2X)(2Y)(2Z)の下端は、それぞれ連通管(26)(26)(26)を介して濃縮液貯留槽(5)に連通接続され、各連通管(26)(26)(26)にはそれぞれ第2開閉バルブ(27)(27)(27)が取り付けられている。

【0077】更に、各接触処理槽(2X)(2Y)(2Z)の上端は、それぞれ連通管(31)(31)(31)を介して洗浄液槽(30)に連通接続され、各連通管(31)(31)(31)にはそれぞれ第3開閉バルブ(32)(32)(32)が取り付けられている。

【0078】この除去装置(1)を用いた液中の有機物の除去は、前記実施形態の場合と同様にして行われるが、処理対象液貯留槽(21)から導入管(23)を介して導入される処理対象液が、第1接触処理槽(2X)、第2接触処理槽(2Y)及び第3接触処理槽(2Z)を順に通過して、各接触処理槽毎に有機物の吸着除去処理がなされる多段階プロセスであるから、最後の第3接触処理槽(2Z)より吐出される処理済液における有機物含有(残留)量を極めて低いレベルまで低減することができる。従って、本構成に係る除去装置は、排出基準の厳しい例えばトリクロロエチレン等の有害有機物含有廃水の処理等に代表される非常に低いレベルまで除去することが要請される、液中有機物の除去に対して特に好適な除去装置である。

【0079】なお、上記実施形態では、直列状に連通接続する接触処理槽(2)の数を3としているが、特にこのような数に限定されるものではなく、その除去対象有機物をいかなる除去レベルまで除去するかという設計事項等との関係において適宜に設定されるものである。

【0080】上記除去装置(1)を用いて有機物の除去を行う際には、一層吸着効率を高めるために、接触処理槽を振盪機等によって振盪したり、接触処理槽に超音波を照射したり、接触処理槽内に気泡をバブリング(例えば下方から上方に向けて)したり、あるいは攪拌翼等により接触処理槽内を攪拌することによって、高分子含水ゲルに振動を与えた状態又は高分子含水ゲルを攪拌した

状態で稼働するのが好ましい。中でも、気泡のバブリングや攪拌翼等により高分子含水ゲルを攪拌した状態で稼働するのが、より一層吸着効率を高め得る点で、特に好ましい。

【0081】高分子含水ゲルを攪拌した状態で稼働するものとして図5に示す構成の除去装置を例示できる。この除去装置は、装置としての全体構成は前記図4に示す装置と同様であるが、接触処理槽(2X)に代えて接触処理槽(2P)を用い、接触処理槽(2Y)に代えて接触処理槽(2Q)を用い、2個の接触処理槽(2P)

(2Q)が順に直列状に連通接続された構成を採用したものである。なお、図面には示さないが、処理対象液貯留槽(21)、処理済液貯留槽(22)、濃縮液貯留槽(5)、洗浄液槽(30)等の他の構成部は前記図4と同様の態様で接続されている。

【0082】接触処理槽(2P)(2Q)は、中空の略直方体形状であり、その上方側が斜めに面取りされた形状となされている。これら接触処理槽(2P)(2Q)の内部空間内に、この中を自由に攪拌し得る程度の量の高分子(含水)ゲル粉粒体(3)…が装填されている。また、これら接触処理槽(2P)(2Q)の中の左側底部位置に、空気をバブリングするためのバブリング管(50)が配置されている。なお、図示しないが、この接触処理槽(2P)(2Q)の外周面にはこれと接触状態に温度制御手段であるヒーターが被覆されている。

【0083】この除去装置を用いた液中の有機物の除去は、前記実施形態の場合と同様の原理、手順で行われるので、その詳細な説明は省略するが、接触処理槽(2P)(2Q)内においてバブリング管(50)からの空気等の気泡が導入されることによって、図面矢印方向に処理対象液が対流するものとなり、これに伴って高分子含水ゲル粉粒体(3)…も同様に対流し、このように高分子含水ゲルが攪拌された状態で処理対象液との接触が行われるので、接触効率を顕著に向上させることができ、吸着効率をより一層向上させることができる利点がある。このように吸着効率に優れている上に、これら接触処理槽(2P)(2Q)が直列に接続された構成であるので、処理済液における有機物含有(残留)量を極めて低いレベルまで低減することができる。従って、本構成に係る除去装置は、排出基準の厳しい例えばトリクロロエチレン等の有害有機物含有廃水の処理等に代表される非常に低いレベルまで除去することが要請される、液中有機物の除去に対して特に好適な除去装置である。

【0084】なお、本実施形態では、接触処理槽(2P)(2Q)の上方側が斜めに面取りされた形状となされているので、液の対流においてデッドスペース部分のないものとでき、ひいては接触効率を一層向上させることができる。

【0085】また、上記実施形態では、直列状に連通接続する接触処理槽(2)の数を2としているが、特にこ

のような数に限定されるものではなく、その除去対象有機物をいかなる除去レベルまで除去するかという設計事項等との関係において適宜に設定されるものである。

【0086】

【実施例】次に、この発明の具体的実施例について説明する。

【0087】＜実施例1＞1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度536.78ppm）100mLの中に、ポリビニルアルコール系ゲル粒子（商品名：「クラゲール」、クラレ株式会社製、ポリビニルアルコールがアルギン酸塩と共に水溶液として塩化カルシウム水溶液中に滴下されることによって球状に成形され、次いでホルマール処理されて得られたものであって、水素結合による架橋構造を有するゲル、架橋度50、重合度1700、20μm前後の連続孔を有する立体網目構造、乾燥時の粒径1~2mm、比重1.03、相転移温度約37℃）0.4543g（粒子数100個分）を入れた。次に、この溶液を60℃まで加熱し、液温即ちゲル粒子の温度が60℃にある状態で水溶液中の1, 2-ジクロロエタン濃度を測定したところ、400.02ppmであり、従って60℃においてポリビニルアルコール系ゲル粒子は1, 2-ジクロロエタンを0.3048（mmol/g-dry gel）吸着した。

【0088】次いで、液温即ちゲル粒子の温度を5℃まで下げてこの温度で水溶液中の1, 2-ジクロロエタン濃度を測定したところ、526.29ppmであり、これより5℃におけるポリビニルアルコール系ゲル粒子の1, 2-ジクロロエタン吸着量は0.0234（mmol/g-dry gel）であった。従って、ポリビニルアルコール系ゲル粒子は60℃から5℃への温度変化によって1, 2-ジクロロエタンを0.2814（mmol/g-dry gel）脱着した。

【0089】60℃昇温、5℃降温の一对のサイクルを更に3回繰り返したが、吸脱着特性は1回目のサイクルとほぼ同等の結果が得られ、このポリビニルアルコール系ゲルの吸脱着特性が可逆性に優れていることを確認し得た。このポリビニルアルコール系ゲルの吸脱着温度特性を図6に示す。

【0090】なお、前記最初の60℃での加熱を振盪機によって振盪した状態で行ったところ、吸着量は約1.5倍増大することを確認し得た。

【0091】また、前記60℃昇温、5℃降温の一对のサイクルを、50℃昇温、25℃降温の条件に変更して同様にして吸脱着を行わしめたところ、前記と同等量での吸脱着挙動を示した。このように狭い温度幅（変化）で吸脱着を行うことができるので、温度変化に要するエネルギーコストが少なくて済む。

【0092】＜実施例2＞実施例1と同様にして、クロロフェノールについてポリビニルアルコール系ゲル（「クラゲール」）の吸脱着特性を調べた。その結果、

60℃においてゲル粒子はクロロフェノールを0.1537（mmol/g-dry gel）吸着し、一方60℃から5℃への温度変化によって0.0458（mmol/g-dry gel）脱着したことを確認した。

【0093】＜実施例3＞実施例1と同様にして、イソプロピルアルコールについてポリビニルアルコール系ゲル（「クラゲール」）の吸脱着特性を調べた。その結果、60℃においてゲル粒子はイソプロピルアルコールを0.300（mmol/g-dry gel）吸着し、一方60℃から5℃への温度変化によって0.292（mmol/g-dry gel）脱着したことを確認した。

【0094】なお、上記実施例2、3のいずれにおいても、60℃昇温、5℃降温の一对のサイクルを更に3回繰り返し、このポリビニルアルコール系ゲルの吸脱着挙動が可逆性に優れていることを確認した。更に、上記実施例2、3のいずれも、その吸脱着挙動の温度特性は図6と同様に相転移温度付近で非常に急峻であることも確認した。

【0095】＜実施例4＞実施例1と同様にして、1, 1, 1-トリクロロエタンについてポリビニルアルコール系ゲル（「クラゲール」）の吸脱着特性を調べた。その結果、60℃においてゲル粒子は1, 1, 1-トリクロロエタンを0.446（mmol/g-dry gel）吸着し、一方60℃から5℃への温度変化によって0.431（mmol/g-dry gel）脱着したことを確認した。

【0096】＜実施例5＞実施例1と同様にして、トリクロロエチレンについてポリビニルアルコール系ゲル（「クラゲール」）の吸脱着特性を調べた。その結果、60℃においてゲル粒子はトリクロロエチレンを0.170（mmol/g-dry gel）吸着し、一方60℃から5℃への温度変化によって0.147（mmol/g-dry gel）脱着したことを確認した。

【0097】＜実施例6＞実施例1と同様にして、クロロホルムについてポリビニルアルコール系ゲル（「クラゲール」）の吸脱着特性を調べた。その結果、60℃においてゲル粒子はクロロホルムを0.219（mmol/g-dry gel）吸着し、一方60℃から5℃への温度変化によって0.204（mmol/g-dry gel）脱着したことを確認した。

【0098】＜実施例7＞実施例1と同様にして、ベンゼンについてポリビニルアルコール系ゲル（「クラゲール」）の吸脱着特性を調べた。その結果、60℃においてゲル粒子はベンゼンを0.301（mmol/g-dry gel）吸着し、一方60℃から5℃への温度変化によって0.250（mmol/g-dry gel）脱着したことを確認した。

【0099】＜実施例8＞実施例1と同様にして、クロロベンゼンについてポリビニルアルコール系ゲル（「クラゲール」）の吸脱着特性を調べた。その結果、60℃

においてゲル粒体はクロロベンゼンを0.336 (mmol/g-dry gel) 吸着し、一方60℃から5℃への温度変化によって0.276 (mmol/g-dry gel) 脱着したことを確認した。

【0100】なお、上記実施例4～8のいずれにおいても、60℃昇温、5℃降温の一对のサイクルを更に3回繰り返し、このポリビニルアルコール系ゲルの吸脱着挙動が可逆性に優れていることを確認した。更に、上記実施例4～8のいずれも、その吸脱着挙動の温度特性は図6と同様に相転移温度付近で非常に急峻であることも確認した。

【0101】＜実施例9＞1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度200ppm）100mLの中に、ポリウレタン系ゲル（乾燥時の粒径2.0mm、比重1.01、相転移温度約40℃）0.4543gを入れた。次に、この溶液を50℃まで加熱し、液温即ちゲル粒体の温度が50℃にある状態で水溶液中の1, 2-ジクロロエタン濃度を測定したところ、155ppmであり、従って50℃においてポリウレタン系ゲル粒体は1, 2-ジクロロエタンを0.10 (mmol/g-dry gel) 吸着した。

【0102】次いで、液温即ちゲル粒体の温度を25℃まで下げてこの温度で水溶液中の1, 2-ジクロロエタン濃度を測定したところ、168ppmであり、これより25℃におけるポリウレタン系ゲル粒体の1, 2-ジクロロエタン吸着量は0.078 (mmol/g-dry gel) であった。従って、ポリウレタン系ゲル粒体は50℃から25℃への温度変化によって1, 2-ジクロロエタンを0.029 (mmol/g-dry gel) 脱着した。

【0103】50℃昇温、25℃降温の一对のサイクルを更に3回繰り返ししたが、吸脱着特性は1回目のサイクルとほぼ同等の結果が得られた。これにより、ポリウレタン系ゲルの吸脱着特性は、前記実施例のポリビニルアルコール系ゲルの優れた可逆性には及ばないものの、一応可逆性があることが確認された。

【0104】＜実施例10＞1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度200ppm）100mLの中に、ポリメチルビニルエーテル系ゲル（乾燥時の粒径2.2mm、比重1.01、相転移温度約42℃）0.4543gを入れた。次に、この溶液を50℃まで加熱し、液温即ちゲル粒体の温度が50℃にある状態で水溶液中の1, 2-ジクロロエタン濃度を測定したところ、14.5ppmであり、従って50℃においてこのポリメチルビニルエーテル系ゲル粒体は1, 2-ジクロロエタンを0.122 (mmol/g-dry gel) 吸着した。

【0105】次いで、液温即ちゲル粒体の温度を25℃まで下げてこの温度で水溶液中の1, 2-ジクロロエタン濃度を測定したところ、162ppmであり、これより25℃におけるポリメチルビニルエーテル系ゲル粒体

の1, 2-ジクロロエタン吸着量は0.085 (mmol/g-dry gel) であった。従って、ポリメチルビニルエーテル系ゲル粒体は50℃から25℃への温度変化によって1, 2-ジクロロエタンを0.037 (mmol/g-dry gel) 脱着した。

【0106】50℃昇温、25℃降温の一对のサイクルを更に3回繰り返ししたが、吸脱着特性は1回目のサイクルとほぼ同等の結果が得られ、このポリメチルビニルエーテル系ゲルの吸脱着特性が可逆性に優れていることを確認し得た。

【0107】＜実施例11＞1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度200ppm）100mLの中に、ポリビニルアルコール系ゲル（カルボン酸ビニルと炭素数2～6の脂肪族オレフィンとからなる共重合成分と、ビニルアルコールとを共重合させて得られたポリビニルアルコール共重合体をアルギン酸塩と共に水溶液として塩化カルシウム水溶液中に滴下されることによって球状に成形され、次いでホルマール処理されて得られたゲル：重合度1500、20μm前後の連続孔を有する立体網目構造、乾燥時の粒径2.1mm、比重1.10、相転移温度約40℃）0.4543gを入れた。次に、この溶液を50℃まで加熱し、液温即ちゲル粒体の温度が50℃にある状態で水溶液中の1, 2-ジクロロエタン濃度を測定したところ、174ppmであり、従って50℃においてこのゲル粒体は1, 2-ジクロロエタンを0.058 (mmol/g-dry gel) 吸着した。

【0108】次いで、液温即ちゲル粒体の温度を25℃まで下げてこの温度で水溶液中の1, 2-ジクロロエタン濃度を測定したところ、191ppmであり、これより25℃におけるこのポリビニルアルコール系ゲル粒体の1, 2-ジクロロエタン吸着量は0.038 (mmol/g-dry gel) であった。従って、このポリビニルアルコール系ゲル粒体は50℃から25℃への温度変化によって1, 2-ジクロロエタンを0.020 (mmol/g-dry gel) 脱着した。

【0109】＜実施例12＞図1の除去装置を用いて、1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度200ppm）からの1, 2-ジクロロエタンの除去を行った。接触処理槽の内容量は50リットルであり、この中に実施例1で用いたポリビニルアルコール系ゲル（商品名「クラゲル」）を1kg充填した。吸着時のゲル温度を50℃に設定する一方、脱着時のゲル温度を25℃に設定した。通水速度は、接触処理槽内での通過（滞留）時間が10分となるように設定した。

【0110】上記条件のもとで1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度200ppm）からの1, 2-ジクロロエタンの除去を行ったところ、処理後の水溶液中における1, 2-ジクロロエタン濃度は1ppm以下であった。また、1サイクルで処理できる処理水量は約1500kgであった。



【0111】＜実施例13＞図3の除去装置を用いて、1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度200ppm）からの1, 2-ジクロロエタンの除去を行った（処理条件は実施例12と同様）ところ、処理後の水溶液中における1, 2-ジクロロエタン濃度は1ppm以下であった。また、1サイクルで処理できる処理水量は約750kgであった。

【0112】＜実施例14＞図4の除去装置を用いて、1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度200ppm）からの1, 2-ジクロロエタンの除去を行った（処理条件は実施例12と同様）ところ、処理後の水溶液中における1, 2-ジクロロエタン濃度は1ppm以下であった。また、1サイクルで処理できる処理水量は約150kgであった。

【0113】更に、実施例12～14において、5サイクル繰り返した後、処理後の水溶液中における1, 2-ジクロロエタン濃度、及び1サイクルで処理できる処理水量を調べたところ、いずれの実施例においても初期時と殆ど変化がなく、ポリビニルアルコール系ゲルを交換することなく多量の処理対象液を繰り返し処理できることを確認した。

【0114】＜実施例15＞図5の除去装置を用いて、1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度10ppm）からの1, 2-ジクロロエタンの除去を行った。各接触処理槽の内容量は3リットルであり、各接触処理槽内に実施例1で用いたポリビニルアルコール系ゲル粒体（商品名「クラゲル」）を乾燥重量で22.67g（粒子数5000個）充填した。吸着時のゲル温度を45℃に設定する一方、脱着時のゲル温度を25℃に設定した。通水速度は、150mL/分とした。また、バブリング管への空気流量は300mL/分とした。

【0115】上記条件のもとで1, 2-ジクロロエタン水溶液（濃度10ppm）からの1, 2-ジクロロエタンの除去を行ったところ、処理後の水溶液中における1, 2-ジクロロエタン濃度は1ppm以下であった。また、処理水量は毎時約8.4Lであった。

【0116】

【発明の効果】この発明の第1の除去方法は、水性媒体中における含水率が温度依存性を示す高分子含水ゲルをその相転移温度より高い温度になっている状態で処理対象液と接触させるから、除去対象有機物を高効率で高分子含水ゲルに吸着させて除去することができ、その吸着量は従来公知のゲルと比較して飛躍的に向上している。この高分子含水ゲルは人等の生体に対して適合しやすい素材であるから、生体液中の有機物の選択的除去に好適な除去方法であり、例えば医療、培養、医薬分野などにおける液中有機物の除去に利用できる。

【0117】この発明の第2の除去方法は、高分子含水ゲルの温度をその相転移温度を境にして狭い温度幅で変化させるだけで、有機物の吸着除去および該吸着有機物

の脱着を行うことができるので、工業的に極めて簡便な除去方法である。また、このように吸着挙動と脱着挙動間の相互移行に必要となる温度変化が小さくて済み、従って低コストで液中からの有機物の除去を行うことができる。更に、高分子含水ゲルの吸脱着挙動は繰り返し性にも優れているので、高分子含水ゲルを交換することなく長期間にわたって有機物の吸着除去、脱着回収を繰り返し行うことができる。従って、従来のように有機物を吸着した使用後の吸着材を産業廃棄物として多量に排出することを回避できるので、環境保全に適した除去方法である。

【0118】高分子含水ゲルが親水基および疎水基を有するものである場合には、一層高効率で有機物の除去を行うことができる。

【0119】高分子含水ゲルが、ポリビニルアルコール系含水ゲル、ポリウレタン系含水ゲル及びポリメチルビニルエーテル系含水ゲルからなる群より選ばれる1種または2種以上の含水ゲルからなる場合には、有機物の吸着量をより一層増大させることができ、より一層高効率で有機物の除去を行うことができる。

【0120】高分子含水ゲルがポリビニルアルコール系含水ゲルである場合には、有機物の吸着量をより一層増大できると共に、人等の生体に対する適合性にも非常に優れたものとなし得る。

【0121】ポリビニルアルコール系含水ゲルが、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールの共重合体のアセタール化により得られたゲルからなる場合には、有機物の吸着量を一層増大できると共に、吸脱着挙動の繰り返し安定性に非常に優れたものとなし得て一層長期間にわたって吸着除去・脱着回収のサイクルを安定状態に行うことができる。

【0122】ポリビニルアルコール系含水ゲルが、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールの共重合体がアルギン酸塩と共に水溶液として塩化カルシウム水溶液中に滴下されることによって球状に成形され、次いでアセタール化処理されて得られた球状含水ゲルである場合には、一層高効率での有機物除去をなし得る利点がある。

【0123】前記ポリビニルアルコール共重合体が、カルボン酸ビニル、炭素数10以下の脂肪族オレフィン及び炭素数10以下の脂環式オレフィンからなる群より選ばれる1種または2種以上の共重合成分と、ビニルアルコールとの共重合で得られる共重合体である場合には、人等の生体に対する適合性をより向上させることができ、例えば生体液中の有機物の選択的除去にも好適に利用できるものとなる。

【0124】高分子含水ゲルの乾燥時の粒径が0.5～3mmである場合には、ゲルの取り扱い性を向上させることができると共に、より一層高効率で有機物の除去を



行うことができる。

【0125】高分子含水ゲルが連続孔のある三次元立体網目構造を有する場合には、更に一層高効率で有機物の除去を行うことができる。

【0126】処理対象液と高分子含水ゲルとの接触を、高分子含水ゲルが攪拌された状態で行わせる場合には、より一層吸着効率を向上させることができる。

【0127】また、除去対象有機物が有機ハロゲン系化合物または芳香族化合物である場合には、特に高い吸着効率で除去することができるので、特に有機ハロゲン系化合物、芳香族化合物の除去に好適である。中でも、有機塩素系化合物に対して特に優れた吸着特性を呈するので、有機塩素系化合物の除去に特に好適である。

【0128】この発明の除去装置は、高分子含水ゲルを接触処理槽内に装填した状態で吸着除去、脱着回収の両方を行うことができるので、吸着除去工程と脱着回収工程間の移行がスムーズであって、除去処理を連続的に行うことができ、従って単位時間当たりの処理能力に優れている。

【0129】また、複数の接触処理槽が順に直列状に連通接続された構成を採用する場合には、上記効果を享受できることに加えて、順に通過する各接触処理槽毎に吸着除去処理がなされるので、極めて低いレベルまで有機物を除去することができる。従って、本構成に係る除去装置は、例えば排出基準の厳しい例えばトリクロロエチレン等の有害有機物含有廃水などに代表される非常に低いレベルまで除去することが求められる液中有機物の除去に対して特に好適である。

【0130】上記除去装置において、接触処理槽の取込口から吐出口へ向かう水流により高分子含水ゲルが接触処理槽内を流動するものとなされている場合には、一層

吸着効率を高めることができる。

【0131】更に、接触処理槽内に送り込まれる空気等の気泡の浮力による下方から上方への移動によって、高分子含水ゲルが接触処理槽内で対流攪拌されるものとなされている場合には、吸着効率をより一層顕著に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態に係る液中の有機物の除去装置を示す構成概略図である。

【図2】流路を示す説明図であって、(イ)は高分子含水ゲルの温度がその相転移温度より高い時の流路、

(ロ)は高分子含水ゲルの温度がその相転移温度より低い時の流路をそれぞれ示すものである。

【図3】別の実施形態に係る除去装置を示す構成概略図である。

【図4】更に別の実施形態に係る除去装置を示す構成概略図である。

【図5】更に別の実施形態に係る除去装置を示す構成概略図である。

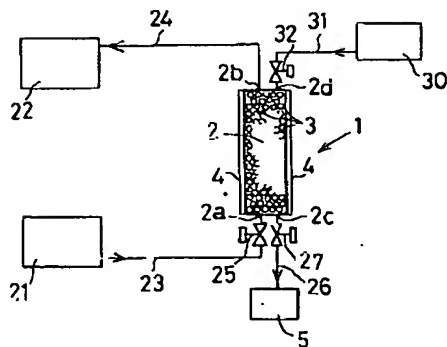
【図6】ポリビニルアルコール系ゲルの吸脱着温度特性の一例を示す図である。

【図7】温度変化に伴うポリビニルアルコール系ゲルの体積変化を示す図である。

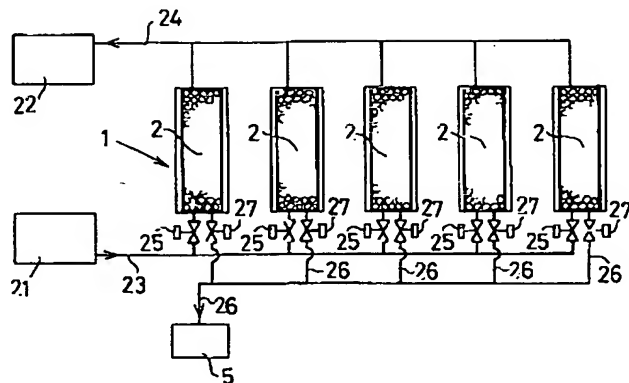
【符号の説明】

- 1…除去装置
- 2…接触処理槽
- 2a…取込口
- 2b…吐出口
- 3…高分子含水ゲル
- 4…温度制御手段
- 5…濃縮液貯留槽

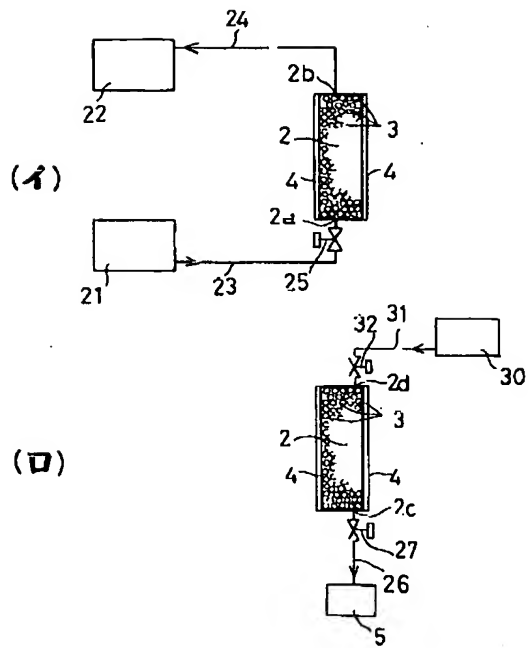
【図1】



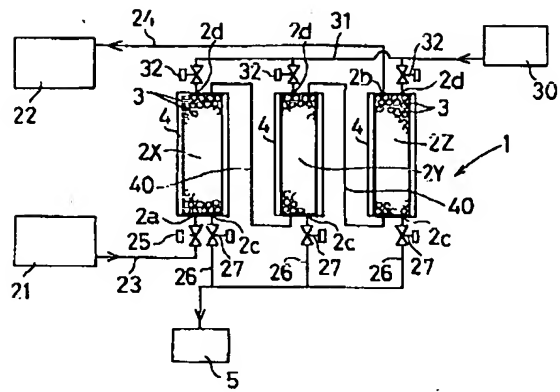
【図3】



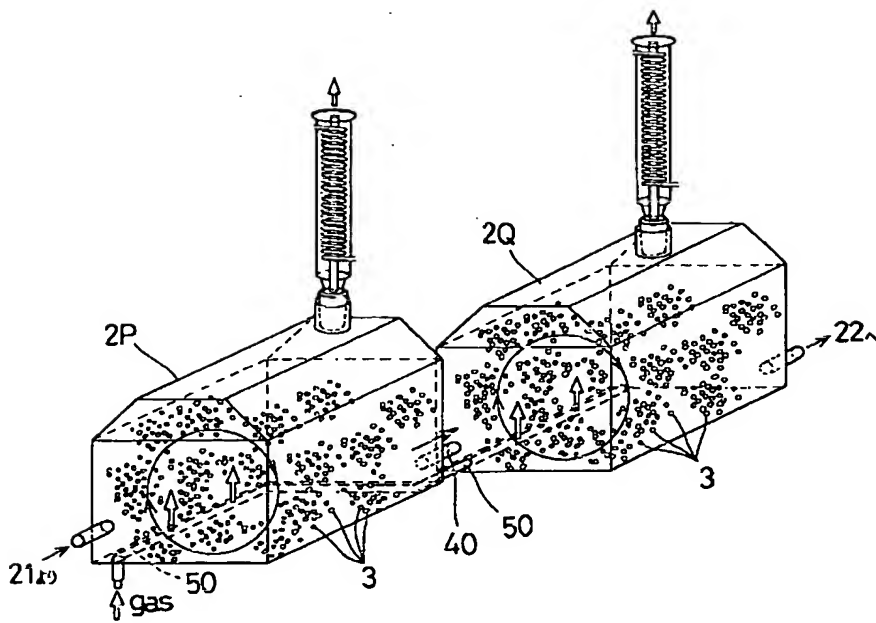
【図2】



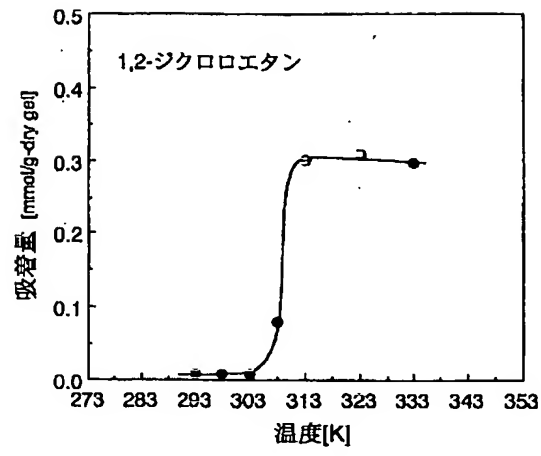
【図4】



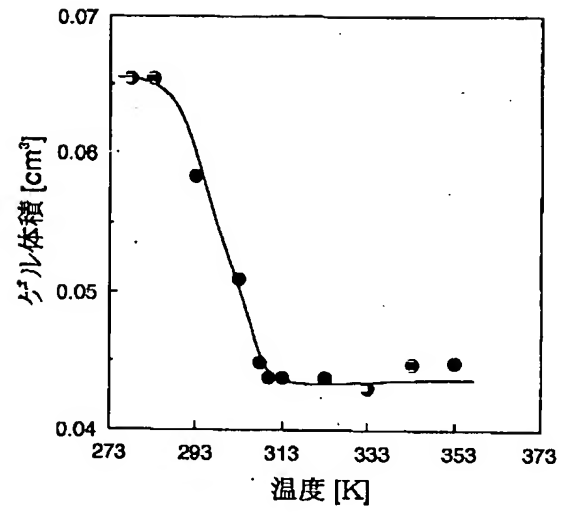
【図5】



【図6】



【図7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**